

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-032189

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

G03F 7/40

H01L 21/027

H01L 33/00

(21)Application number : 08-202998

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

AKASAKI ISAMU

AMANO HIROSHI

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : YAMAZAKI SHIRO

NAGAI SEIJI

KOIKE MASAYOSHI

AKASAKI ISAMU

AMANO HIROSHI

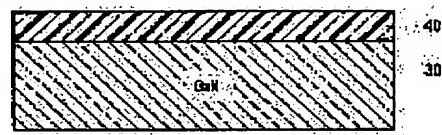
## (54) DRY ETCHING METHOD OF III NITRIDE SEMICONDUCTOR AND DEVICE

### (57)Abstract:

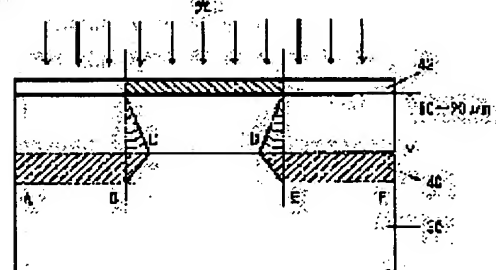
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize an etching process which is capable of improving reliability in a protective film or a metal film.

**SOLUTION:** A photoresist film 40 is applied onto a GaN layer 30 and subjected to proximity exposure. The parts A-B and E-F of the photoresist film 40 are completely exposed to light, but the part C-D is not at all exposed to light. The parts B-C and D-E are gradually decreased in exposure from a point B or E to a point C or D, due to a light diffraction phenomenon. As a result, the exposed part of the photoresist film 40 is represented by a region shaded with oblique lines, and the photoresist film 40 can be formed with peripheral part to be thinner as the edge is approached, in a taper when it is developed. The GaN layer 30 is dry-etched using a mask 42. The etched side wall of the GaN layer 30 is inclined at an angle smaller than  $90^\circ$ . As a result, a protective film of  $\text{SiO}_2$  or the like can be continuously formed uniformly in thickness on a non-etched surface, a side wall surface and an etched surface.

(a)



(b)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-32189

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/302	L
G 0 3 F 7/40	5 2 1		G 0 3 F 7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 33/00	C
33/00			21/30	5 6 4 Z
				5 7 6
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-202998

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71) 出願人 591014949

赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-805

(71) 出願人 591014950

天野 浩

愛知県名古屋市名東区山の手2丁目104宝マンション山の手508号

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

最終頁に続く

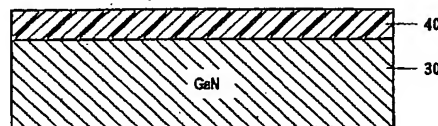
(54) 【発明の名称】 3族窒化物半導体のドライエッチング方法及び素子

(57) 【要約】

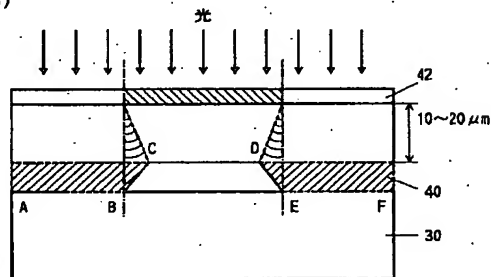
【課題】 保護膜又は金属膜の信頼性を向上させるエッチングを実現すること。

【解決手段】 GaN 層30の上にフォトレジスト40を塗布し、近接露光を行う。フォトレジスト40は、A-B、E-Fの間において完全に露光され、C-Dの間において全く露光されない。B-C、D-Eの間は、光の回折現象のために、B又はEからC又はDにかけて、露光量が徐々に減少する。この結果、フォトレジスト40の露光部は、図1(b)の斜線部となり、現像すると、図2(a)に示すように、周辺部を、縁に向かう程、肉厚が薄く形成されたテーパ状に傾斜させることができる。マスク42を用いて、GaNをドライエッチングする。異方性エッチングにより、GaN層30のエッチング側壁面は90度よりも小さい角度で傾斜した面となる。この結果、SiO<sub>2</sub>等で形成された保護膜44を、非エッチング面と側壁面とエッチング面とに一樣な厚さで連続して形成できる。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3族窒化物半導体のドライエッチング方法において、

ドライエッチングすべき3族窒化物半導体の表面に、周辺部が、縁に向かう程、肉厚が薄く形成されたテーパー状に傾斜したマスクを形成する工程と、

そのマスクにより前記3族窒化物半導体をドライエッチングする工程とからなり、

前記3族窒化物半導体のエッチング側壁面を90度以下の角度で傾斜させることを特徴とする3族窒化物半導体のドライエッチング方法。

【請求項2】 前記マスクはフォトリソで構成して、前記3族窒化物半導体の表面に一樣に塗布した後、マスクとして残される部分と除去される部分の境界において、残される部分から除去される部分にかけて、徐々に露光量が増大するようにフォトリソを露光し、その後、現像することで、周辺部において前記テーパー状に傾斜したマスクを形成することを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物半導体のドライエッチング方法。

【請求項3】 前記3族窒化物半導体は、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ ) であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の3族窒化物半導体のドライエッチング方法。

【請求項4】 3族窒化物半導体から成る少なくともp層とn層とが積層され、上層の一部を除去して、下層の電流供給層の一部を露出させ、最上層及び前記電流供給層の露出面に電極を形成した発光素子において、最上層の表面から前記電流供給層の露出面に至り、水平面に対して90度未満の角度でテーパー状に傾斜した側壁面と、前記最上層の表面の少なくとも一部と前記側壁面と前記電流供給層の露出面の少なくとも一部とを覆う保護膜とを有することを特徴とする3族窒化物半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、3族窒化物半導体のドライエッチング方法、特に、非エッチング面とエッチング面とに段差部を介して連続的に保護膜又は金属膜を形成するのに適したエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、3族窒化物半導体を用いた青色発光の発光素子が知られている。この発光素子では、サファイア基板上に主としてn層、発光層、p層が形成されており、n層の一部を露出させてn層に対する電極を形成している。そして、このn層の露出は、ドライエッチングにより行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ドライエッチングの場合には、異方性エッチングのために、マスクに対して垂直にエッチングが進行して、非エッチング面と

エッチング面との間の側壁面（段差壁）が垂直に形成される。このために、この側壁面を介して非エッチング面とエッチング面とに保護膜を形成する場合に、側壁面が垂直であるために、側壁面でこの保護膜の厚さは極めて薄くなり、その強度は極めて弱くなる。この結果、側壁面で保護膜の機能を十分に果たすことができないという問題がある。

【0004】 又、非エッチング面とエッチング面とに連続して金属膜を形成する場合にも、同様に、側壁面で金属膜は極めて薄くなり、その強度が極めて弱くなる。この結果、金属膜は、側壁面で断線が発生し易くなるという問題がある。

【0005】 本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、保護膜や金属膜を良好に形成することができるためのエッチング方法を開発することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、ドライエッチングすべき3族窒化物半導体の表面に、周辺部が、縁に向かう程、肉厚が薄く形成されたテーパー状に傾斜したマスクを形成し、そのマスクにより3族窒化物半導体をドライエッチングするようにしたので、エッチング側壁面を90度以下の角度で、望ましくは70度から30度の範囲で傾斜させることができた。これにより、非エッチング面とエッチング面とに連続して保護膜や金属膜を形成しても、その側壁面がテーパー状に傾斜しているため、側壁面上においても保護膜や金属膜の十分な厚さを確保できるために、保護不良又は断線不良が発生することが防止される。

【0007】 又、厚さが周辺部でテーパー状に傾斜したマスクは、次のようにして形成することができる。即ち、フォトリソを3族窒化物半導体の表面上に、一樣に塗布した後、マスクとして残される部分と除去される部分の境界において、残される部分から除去される部分にかけて、徐々に露光量が増大するようにフォトリソを露光して、現像する。

【0008】 又、3族窒化物半導体のドライエッチングのマスクを金属とする場合には、この金属を、周辺部において、厚さがテーパー状に薄くなるように形成すればよい。この金属マスクは、一樣な厚さの金属膜を形成した後、周辺部において厚さがテーパー状に薄くなるレジストマスクを形成し、このマスクにより金属膜をドライエッチングすることで形成することができる。

【0009】 3族窒化物半導体として、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ ) である場合には、青色、緑色の発光ダイオードのn層に対する電極面の形成、及び、その後の保護膜を形成するためのドライエッチングに本発明を利用することができる。

【0010】 又、請求項4の発明によれば、最上層の表面から電流供給層の露出面に至り、水平面に対して90

度未満の角度でテーバ状に傾斜した側壁面を形成し、最上層の表面の少なくとも一部と側壁面と電流供給層の露出面の少なくとも一部とを覆う保護膜を設けた素子であるので、側壁面で、保護膜が十分な厚さに形成されるので、保護機能が十分に発揮できる。側壁面の形成は、上述したドライエッチングの方法により形成される。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものではない。図1(a)に示すように、GaN層30の上に様に厚さ1.5 $\mu$ mにフォトレジスト40を塗布する。次に、図1(b)に示すように、マスク42(マスクパターンフィルム)とフォトレジスト40との間隔を10~20 $\mu$ mにした近接露光を行う。これにより、フォトレジスト40は、A-B、E-Fの間において完全に露光され、C-Dの間において全く露光されない。しかし、B-C、D-Eの間は、光の回折現象のために、B又はEからC又はDにかけて、露光量が徐々に減少する。この結果、フォトレジスト40の露光部は、図1(b)の斜線部となり、その感光したフォトレジスト40を現像すると、図2(a)に示すように、周辺部を、縁に向かう程、肉厚が薄く形成されたテーバ状に傾斜させることができる。このような感光したフォトレジスト40は現像後、所定時間だけリンスされ、さらに、所定時間だけポストバーク処理が行われる。

【0012】次に、図2(a)の形状に整形されたフォトレジストによるマスク43を用いて、GaN層30をドライエッチングする。このドライエッチングには、反応性イオンビームエッチング(RIBE)が用いられた。真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>でBCl<sub>3</sub>ガスを10 ml/分の割合で供給してGa<sub>2</sub>Nをエッチングした。このように、異方性エッチングにより、Ga<sub>2</sub>N層30のエッチング側壁面Wの水平面に対する角度 $\theta$ は90度よりも小さく、側壁面Wはテーバ状に傾斜した面となる。この結果、図2(c)に示すように、SiO<sub>2</sub>等で形成された保護膜44を、非エッチング面Xと側壁面Wとエッチング面Yとに様な厚さで連続して形成できる。この結果、保護膜44の側壁面W上での厚さを十分に確保でき、その部分での強度の低下がなく、保護膜44の保護性能を十分に果たすことができる。又、同様に、Au又はAl等の金属膜45も形成でき、金属膜45の側壁面W上での厚さを十分に確保でき、その部分での断線が発生することが防止される。

【0013】次に、このドライエッチングを発光素子の製造に応用した実施例について説明する。図3に示す構造の発光素子100は、有機金属気相成長法(以下MOVPE)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、キャリアガス(H<sub>2</sub>)、トリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)

、トリメチルインジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH<sub>4</sub>)、ジエチル亜鉛(Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下、「DEZ」と記す)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0014】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とし、単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。

【0015】次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMAを1.8 $\times 10^{-5}$ モル/分で約90秒間供給してAlNのバッファ層2を約0.05 $\mu$ mの厚さに形成した。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを20 $\times 10^{-8}$ モル/分で40分導入し、膜厚約4.0 $\mu$ m、電子濃度1 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>、シリコン濃度4 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>のシリコン(Si)ドーパGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した。

【0016】上記の高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した後、続いて温度を1100℃に保持し、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを1.12 $\times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを10 $\times 10^{-9}$ モル/分で30分導入し、膜厚約5.0 $\mu$ m、電子濃度5 $\times 10^{17}$ /cm<sup>3</sup>、シリコン濃度1 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>のシリコン(Si)ドーパGaNから成るn層4を形成した。

【0017】続いて、温度を800℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを0.2 $\times 10^{-4}$ モル/分、TMIを1.6 $\times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを10 $\times 10^{-8}$ mol/分で、DEZを2 $\times 10^{-4}$ モル/分で、30分間供給して厚さ100nmのシリコンと亜鉛が、それぞれ、5 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>にドーパしたIn<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>Nから成る発光層5を形成した。

【0018】続いて、温度を1100℃に上げて、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを1.12 $\times 10^{-4}$ モル/分、TMAを0.47 $\times 10^{-4}$ モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mgを2 $\times 10^{-5}$ モル/分で6分間導入し、膜厚約100 nmのマグネシウム(Mg)ドーパのAl<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>Nから成るクラッド層6を形成した。クラッド層6のマグネシウム濃度は5 $\times 10^{19}$ /cm<sup>3</sup>である。この状態では、クラッド層6は、まだ、抵抗率10<sup>8</sup>Ωcm以上の絶縁体である。

【0019】次に、温度を1100℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを1.12 $\times 10^{-4}$ モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mgを2 $\times 10^{-5}$ モル/分で1分間導入し、膜厚約200 nmのマグネシウム(Mg)ドーパのGaNから成る第1コンタクト層71を形成した。第1コンタクト層71のマグネシウム濃度は5 $\times 10^{19}$ /cm<sup>3</sup>である。この状態では、第1コンタクト層71は、まだ、抵抗率10<sup>8</sup>Ωcm以上の絶縁体である。

【0020】次に、温度を1100℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を

20 liter/分、NH<sub>3</sub> を10 liter/分、TMG を $1.12 \times 10^{-4}$  モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mg を $4 \times 10^{-5}$ モル/分で3 分間導入し、膜厚約50 nmのマグネシウム(Mg)ドーブのGa<sub>0.9</sub>N から成るp<sup>+</sup> の第2コンタクト層72を形成した。第2コンタクト層72のマグネシウム濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層72は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0021】次に、電子線照射装置を用いて、第2コンタクト層72、第1コンタクト層71、及びクラッド層6に様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、資料電流1  $\mu\text{A}$ 、ビームの移動速度0.2m/sec、ビーム径60  $\mu\text{m}$   $\phi$ 、真空度 $5.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ である。この電子線の照射により、第2コンタクト層72、第1コンタクト層71、クラッド層6は、それぞれ、ホール濃度 $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率2  $\Omega\text{cm}$ 、1  $\Omega\text{cm}$ 、0.7  $\Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして多層構造のウエハが得られた。

【0022】続いて、n<sup>+</sup>層3の電極パッド10を形成するために、第2コンタクト層72、第1コンタクト層71、クラッド層6、発光層5、n層4の一部を、エッチングにより除去した。ここのエッチングに上述した方法によるエッチングが用いられた。即ち、第2コンタクト層72の上に、一様に、ホトレジストを塗布して、上述したように図1(b)のように露光して、周辺部で厚さがテーパー状に減少した図4に示す形状のフォトリソトマスク43を形成した。このフォトリソトマスク43を用いて、Cl<sub>2</sub> ガスプラズマによる反応性イオンビームエッチング(RIBE)により、第2コンタクト層72、第1コンタクト層71、クラッド層6、発光層5、n層4の一部をエッチングした。エッチング条件は、真空度1m Torr、高周波電力300W、5 ml/分である。この異方性エッチングにより、図3に示すように、エッチング側壁面Wの水平面に対する角度 $\theta$ は60~45度となり、側壁面Wはテーパー状に傾斜した面となる。

【0023】次に、 $10^{-7}\text{Torr}$ 程度の高真空にて、一様に、厚さ25ÅにNiを蒸着し、続いて、厚さ60ÅにAuを蒸着し、フォトリソトマスクの塗布、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程を経て、第2コンタクト層72の上に第1電極層81、第2電極層82を形成した。これにより、Ni/Auの透明な電極層8が形成された。そして、電極パッド9を形成する領域を除いて最上層の全面にレジストを塗布して、 $10^{-7}\text{Torr}$ 程度の高真空にて、Ni、Au、Alを、順次、厚さ、1000Å、1.5  $\mu\text{m}$ 、300 Åに蒸着した。その後、レジストをリフトオフすることで、必要な箇所に第1金属層91、第2金属層92、第3金属層93を形成した。このようにして、3層構造の電極パッド9を形成した。一方、n<sup>+</sup>層3に対しては、Alを蒸着して電極パッド10を形成した。

【0024】次に、上記の基板1を加熱炉に配設し、雰囲気温度を400℃~700℃の範囲の温度に設定して、数秒~10分程度、基板1を加熱した。次に、上記のように形成された基板1の最上層の上に様に、厚さ5000ÅのSiO<sub>2</sub>膜をスパッタリングにより形成した。その後、フォトリソトマスクの塗布、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程を経て、電極パッド9、電極パッド10のワイヤボンディング領域に当たる部分のSiO<sub>2</sub>膜に窓9A、窓10Aをドライエッチングにより形成した。このようにして、SiO<sub>2</sub>から成る保護膜11が形成された。

【0025】この保護膜11は側壁面Wが水平面に対して90度未満の角度でテーパー状に傾斜しているので、その側壁面W上でも5000Åの厚さを得ることができ、発光素子100の保護膜として十分に機能する。

【0026】尚、テーパー状に傾斜した側壁面Wを形成するためにエッチングする半導体層の材料には、Ga<sub>0.9</sub>Nの他、一般式、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ )で表される2元、3元、4元の3族窒化物半導体を用いることができる。さらに、上記の保護膜11の厚さは、300 Å~3  $\mu\text{m}$ が望ましい。300 Åより薄いと水分の侵入防止、傷付き防止等の保護膜としての機能が低下し、3  $\mu\text{m}$ より厚いと、透明性が損なわれるので望ましくない。又、上記実施例では、発光素子としてダイオードについて示したが、本発明をレーザダイオードにも応用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係るドライエッチング方法を示した説明図。

【図2】本発明の具体的な実施例に係るドライエッチング方法を示した説明図。

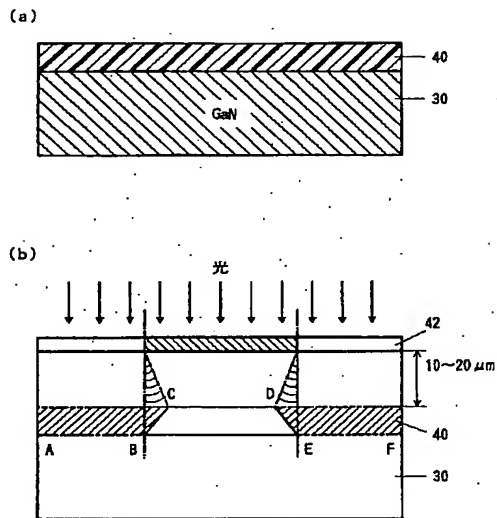
【図3】そのエッチング方法を応用して製造した発光素子の構成を示した構成図。

【図4】発光素子のエッチング方法を示した説明図。

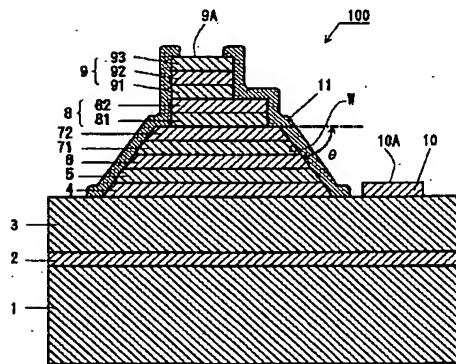
#### 【符号の説明】

- 100…発光素子
- 1…サファイア基板
- 2…バッファ層
- 3…高キャリア濃度n<sup>+</sup>層
- 4…n層
- 5…発光層
- 6…クラッド層
- 9、10…電極パッド
- 11…保護膜
- 71…第1コンタクト層
- 72…第2コンタクト層
- 81…第1電極層
- 82…第2電極層

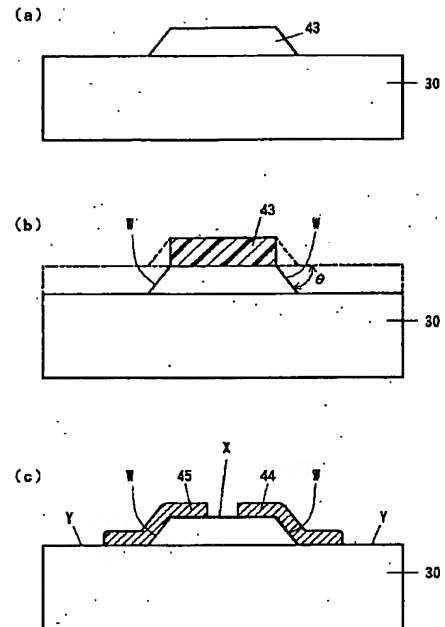
【図1】



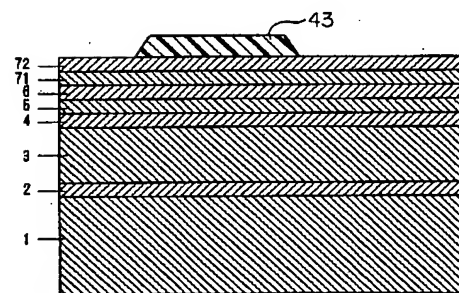
【図3】



【図2】



【図4】



## フロントページの続き

(72)発明者 山崎 史郎  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内  
(72)発明者 永井 誠二  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小池 正好  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内  
(72)発明者 赤崎 勇  
愛知県名古屋市西区浄心 1 丁目 1 番 38-  
805

(72)発明者 天野 浩

愛知県名古屋市名東区山の手2丁目104  
宝マンション山の手508号